



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Desenvolvimento de metodologia em sistema em fluxo para
determinação de Cd(II) em álcool combustível usando
vermicomposto como adsorvente e espectrometria de absorção
atômica em chama.**

Joyce Nunes Bianchin

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Florianópolis/SC

2008

Joyce Nunes Bianchin

**Desenvolvimento de metodologia em sistema em fluxo para
determinação de Cd(II) em álcool combustível usando
vermicomposto como adsorvente e espectrometria de absorção
atômica em chama.**

Monografia apresentada ao curso de
Graduação em Química (área de
concentração: Química Analítica), da
Universidade Federal de Santa Catarina –
UFSC, como requisito parcial para
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenadora de Estágio: Prof. Dra. Inês Maria Costa Brighente

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Co-orientador: Ms. Edmar Martendal

Florianópolis/SC

2008

**“Dê-me uma alavanca e um ponto de apoio
e moverei o mundo.”**

(Arquimedes 287 A.C))

Agradecimentos

- ✓ A Deus, que está sempre presente em minha vida.
- ✓ À minha família por todo o amor e compreensão que recebi durante toda a minha vida.
- ✓ À minha mãe, que é meu porto seguro.
- ✓ Ao meu namorado Julio, por estar sempre ao meu lado apoiando e colaborando com amor e paciência
- ✓ Ao Professor Eduardo Carasek da Rocha pela amizade, paciência e orientação na realização deste trabalho.
- ✓ Ao doutorando e amigo Edmar Martendal por toda sua ajuda, que foi imprescindível para que este trabalho desse certo.
- ✓ Aos colegas e amigos do laboratório 209, Dilma, Kalya, Raquel, Renata, Gizelle, Marcel e Jeferson.
- ✓ À kalya pela ajuda e compreensão no meu dia-a-dia ao longo desses meses morando juntas.
- ✓ As minhas amigas Renata, Maressa e Nataly pela amizade.
- ✓ À minha segunda família Rose, Julio e Denise por todo companheirismo e ajuda ao longo desses anos.
- ✓ Aos professores do Departamento de Química que colaboraram para minha formação acadêmica.
- ✓ À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.
- ✓ Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina pelo suporte na realização deste trabalho.

Sumário

Lista de Figuras	6
Lista de Tabelas.....	7
Resumo.....	8
1. Introdução	
1.1 Elemento-traço Cádmio	9
1.2. Espectrometria de Absorção Atômica em Chama.....	10
1.3.1 Extração em fase sólida (SPE).....	11
1.3.2 Sorvente.....	12
1.4 Análise por injeção em fluxo (FIA)	13
1.5. Estratégia de otimização.....	14
2. Objetivos.....	15
3. Parte experimental	
3.1. Instrumentação.....	16
3.2. Reagentes.....	16
3.3 Sistema de pré-concentração em fluxo.....	17
4. Resultados e Discussão.....	19
5. Conclusões.....	25
6. Referências Bibliográficas.....	26

Lista de Figuras

Figura 1. Molécula de ácido húmico	13
Figura 2. Sistema de pré-concentração em linha.	18
Figura 3. Gráfico de Pareto obtido na otimização multivariada.....	21
Figura 4. Gráfico de barras obtido na otimização univariada das variáveis pH e tipo de tampão.....	22

Lista de tabelas

Tabela 1. Parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama.....	16
Tabela 2. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial.....	19
Tabela 3. Otimização multivariada.....	20
Tabela 4. Parâmetros analíticos de mérito.....	23
Tabela 5. Recuperação relativa para as quatro amostras de álcool Combustível analisadas.....	24

Resumo

Neste estudo foi desenvolvida uma metodologia para determinação de Cd(II) em amostras de álcool combustível usando a extração em fase sólida (SPE) em um sistema por injeção em fluxo (FI) e detecção por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS). O adsorvente utilizado para a extração e pré-concentração do Cd(II) foi o vermicomposto. Variáveis químicas e de fluxo do sistema em linha foram otimizadas usando planejamento fatorial completo ($N = 2^k + C$). Os fatores selecionados para a otimização foram massa do adsorvente, pH, concentração do tampão e vazão da amostra. As condições iniciais do sistema FI-F AAS foram volume de amostra de 10 mL e concentração de Cd(II) de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. A resposta analítica utilizada foi à absorvância integrada. A partir dos resultados obtidos, usando análise de variância (ANOVA) e probabilidade estatística ($p = 0,05$) foi construído o gráfico de Pareto. Foi verificado que o pH é estatisticamente significativo. O eluente, selecionado por estudos anteriores, foi o ácido nítrico 1 mol L^{-1} . Foi realizada uma otimização final envolvendo pH e tipo de tampão e obteve-se como resposta pH 7,8 e tampão tris.

Após a otimização foram obtidos os parâmetros analíticos de mérito: faixa linear de trabalho estudada de $5 - 50 \mu\text{g L}^{-1}$; $R = 0,9984$; $\text{RSD} = 2,4$ ($35 \mu\text{g L}^{-1}$, $n = 7$); limite de detecção de $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$; limite de quantificação de $5,7 \mu\text{g L}^{-1}$, frequência analítica de 21 amostra/h e fator de enriquecimento de 32 vezes.

Amostras de Álcool combustível coletadas de quatro postos diferentes foram analisadas e não apresentaram concentração de cádmio dentro do limite de detecção e, após fortificação da amostra, o teste de recuperação foi na faixa de 94,4 a 100% .

Palavras-chave: Cádmio, SPE, Vermicomposto, F AAS.

1. Introdução

1.1 Elemento-traço Cádmio

A contaminação de solos e águas com diversos poluentes químicos representa um grande problema atual, principalmente para o meio ambiente e à saúde humana. A industrialização e urbanização progressiva têm exposto animais e vegetais a muitos elementos químicos tóxicos como, por exemplo, os metais de transição¹.

Muitos metais de transição são essenciais para o crescimento de organismos eucariotos e procariotos, sendo exigidos em concentrações muito pequenas. Contudo, alguns deles, como o cádmio (Cd), não são essenciais para o crescimento celular, e são extremamente tóxicos em baixas concentrações².

O cádmio é o elemento número 48 da tabela periódica, com um peso atômico de 112,4. É medianamente denso ($8,6 \text{ g cm}^{-3}$), branco prateado, sendo um metal maleável com ponto de fusão $320,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e ebulição $765 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Nos dias atuais, a concentração de cádmio na crosta terrestre varia entre 0,15 e 0,20 mg kg^{-1} , sendo o 67º metal em abundância².

Cerca de 34% do consumo total de cádmio é aplicado em revestimentos metálicos, sendo seus principais usuários as indústrias automobilística, espacial e de telecomunicação. A segunda maior aplicação, cerca de 23%, destina-se à produção de pigmentos para tintas, vernizes e plásticos com base de sulfeto e sulfoselenito de cádmio. Outra aplicação importante é na indústria de PVC e plásticos afins, onde 15% do consumo total é empregado como estabilizador, inibindo a degradação do PVC. Em menores proporções o cádmio aparece como componente de acumuladores alcalinos, constituintes de soldas e ligas de baixa fusão, produção de cabos de alta condutividade, como endurecedor para o cobre, na cura da borracha, na indústria do vidro, na fotografia, na litografia e, em processos de gravura. Ele também é utilizado como constituinte de amálgama e como anti-helmíntico para aves e suínos³⁻⁷.

O cádmio pode ser adicionado ao solo por meio do lixo urbano ou industrial, lodo de esgoto e fertilizantes fosfatados. Por ser facilmente absorvido e translocado nas plantas, podendo entrar na cadeia alimentar humana e causar sérios

problemas de saúde, como anemia, hipertensão, enfisema pulmonar, disfunções gástricas e intestinais⁸.

A cana-de-açúcar possui sistemas de absorção, os quais absorvem enzimas e metais que são essenciais ao seu metabolismo. Entretanto, metais não-essenciais, como o cádmio, também são absorvidos pela cana por possuírem características similares aos essenciais¹.

No Brasil, com o objetivo de reduzir despesas com a importação de petróleo, surgiu o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), criado pelo decreto nº 79.953, de 14 de novembro de 1975, visando incentivar a produção de álcool etílico, tendo como matéria-prima cana-de-açúcar⁹.

O estado de São Paulo, com exceção do litoral, Serra do Mar e Vale do Ribeira, produz cerca de 60% da cana brasileira, sendo o Brasil maior produtor e exportador mundial de álcool, considerado combustível limpo, pois provém de fontes renováveis¹⁰.

Dentre os contaminantes inorgânicos presentes no etanol combustível destacam-se os íons metálicos, os quais, em virtude de estarem presentes no álcool combustível em concentrações extremamente baixas, são as impurezas que apresentam os maiores desafios quanto ao desenvolvimento de metodologias analíticas. A presença de íons metálicos no etanol combustível pode aumentar seu poder corrosivo, acelerando a corrosão dos componentes metálicos do motor, ou promover a formação de gomas e sedimentos em motores que utilizam a mistura etanol-gasolina como combustível¹¹.

O processo convencional para a determinação de metais traço em álcool combustível é geralmente tedioso e envolve passos tais como a evaporação do solvente até à secura antes da análise, o que torna o método muito demorado. Métodos alternativos usando adsorventes em mini-colunas para pré-concentração de íons metálicos em matriz alcoólica têm sido propostos¹¹⁻¹⁵.

1.2 Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (F AAS)

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica que baseia-se na medida da absorção da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação, por átomos gasosos no estado fundamental. O processo de formação de

átomos gasosos no estado fundamental, denominado atomização, pode ser obtido via chama, via eletrotérmica, ou por reação química específica, como a geração de vapor frio de Hg¹⁶; sendo a espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de vários elementos metálicos em diferentes tipos de amostra¹⁷.

Esta técnica (F AAS) oferece muitas vantagens, como por exemplo, alta frequência analítica, baixo custo operacional, alta precisão e seletividade. Em contra partida esta técnica tem alguns inconvenientes como interferência química da matriz da amostra e alto limite de detecção. Entretanto esses problemas podem ser resolvidos utilizando-se alguma técnica de pré-concentração, tais como precipitação, extração líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE)¹⁷⁻¹⁸.

1.3.1 Extração em fase sólida (SPE)

A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica muito empregada para a extração e/ou pré-concentração de analitos presentes em matrizes complexas¹⁷⁻²⁰. A SPE emprega sorventes recheados em cartuchos e os mecanismos de retenção são idênticos àqueles envolvidos em cromatografia líquida em coluna.

A solução amostra contendo o analito passa através do cartucho, preenchido com o sorvente apropriado, onde o analito é retido nos sítios ativos. Em uma segunda etapa o analito é eluído usando-se pequenos volumes de um eluente apropriado. A fácil adaptação de mini-colunas para pré-concentração em sistema em fluxo, o uso de pequenas quantidades de eluente e a disponibilidade de vários sorventes são vantagens importantes desta técnica¹⁸.

1.3.2 Sorvente (vermicomposto)

Sorção é um termo geral que inclui adsorção e absorção. Adsorção é o processo de concentração de uma substância em uma superfície e absorção é o processo de acumulação pela interpenetração de uma substância em outra fase.

A vermicompostagem é geralmente definida como degradação e estabilização biológica da matéria orgânica após a ingestão destes resíduos por minhocas, sendo a espécie *Eisenia foetida* a mais utilizada. O produto da vermicompostagem é o vermicomposto, um adubo orgânico obtido a partir do esterco de animais, previamente estabilizado e neutro, ou a partir de compostos vegetais²¹.

As substâncias húmicas, os vermicompostos, são consideradas excelentes concentradores para uma grande variedade de elementos metálicos²². A presença de cargas elétricas na estrutura macromolecular e polieletrólítica do ácido húmico lhe permite formar ligações de hidrogênio com as águas de hidratação do cátion metálico, bem como interações eletrostáticas mais fracas como forças de Van der Waals. A presença de grupos ácidos e fenólicos permite formação de ligações químicas simples e ligações polidentadas formando quelatos²³.

A Figura 1 apresenta um modelo da estrutura de uma molécula de ácido húmico, onde podem ser observados os grupos funcionais oxigenados distribuídos nos anéis aromáticos²⁴.

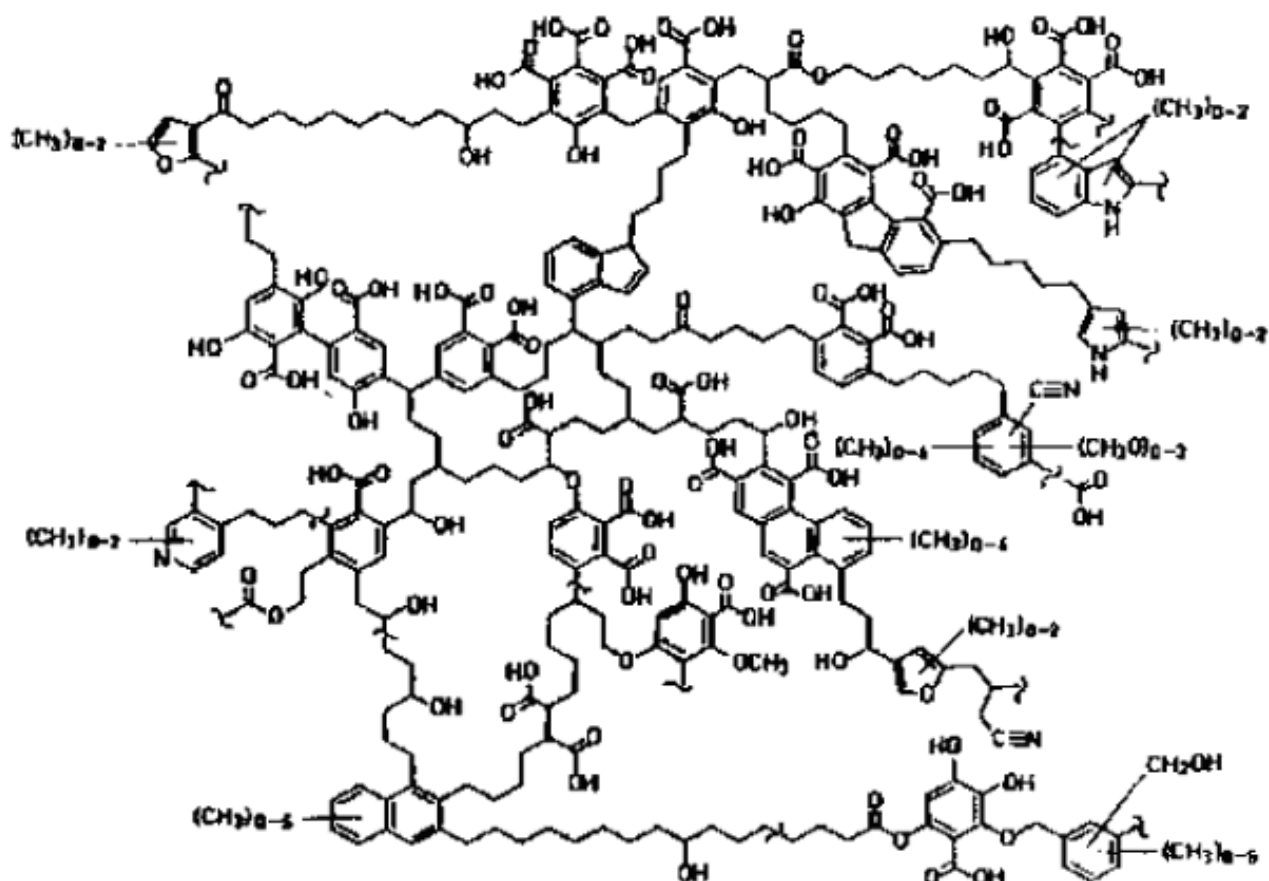


Figura 1. Molécula de ácido húmico²⁴.

1.4 Análise por injeção em fluxo (FIA)

A análise por injeção em fluxo (FIA) é uma técnica onde se efetua a análise em série com operações de separação. Este processo foi introduzido em 1975 por Ruzicka e Hansen, e iniciado no Brasil em 1976, por pesquisadores do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA, Piracicaba, SP¹⁷.

No sistema FIA, uma solução amostra, em condições previamente otimizadas, é injetada no sistema geralmente com auxílio de uma bomba peristáltica. A espécie analítica presente na amostra, ao passar pela mini-coluna é extraída pelos sítios ativos do material extrator, e a quantidade de analito retido na coluna é proporcional a vazão da amostra e ao tempo de pré-concentração. O analito é extraído da mini-coluna através de um eluente apropriado, onde a solução

resultante contendo o analito é deslocada até um detector e o sinal analítico é monitorado²⁵.

1.5 Estratégia de otimização

Atualmente a possibilidade de obtenção de uma grande quantidade de dados numéricos tem crescido em todos os campos da ciência, incluindo a química analítica, devido ao desenvolvimento de novas técnicas e instrumentação que permitem uma resposta de forma mais rápida. Neste contexto, a aplicação de ferramentas estatísticas é de fundamental importância, principalmente para explorar e entender uma gama crescente de dados e informações originadas de um sistema²⁶.

O planejamento para um experimento pode ser do tipo multivariado, em que todos os experimentos são feitos antes da análise dos resultados, e do tipo univariado, em que o resultado do experimento anterior determina as condições a serem usadas no experimento seguinte²⁷. A principal desvantagem da análise univariada é o tempo gasto e a falta de interpretação acerca das interações entre a variável em estudo e as demais variáveis que afetam o procedimento, resultando numa otimização tediosa e até mesmo ineficiente. Técnicas envolvendo otimização multivariada estão sendo preferencialmente aplicadas em procedimentos analíticos por permitirem a otimização simultânea de todas as variáveis com menos experimentos, menos tempo e maior eficiência²⁷.

Entre estas técnicas, o planejamento fatorial é bastante empregado para avaliar a significância de variáveis ²⁶. O número de experimentos requeridos para isto é calculado como $N = 2^k$, onde k é o número de variáveis. Quando há apenas variáveis quantitativas pode-se usar pontos centrais, ficando $N = 2^k + C$, garantindo melhor ajuste do erro estatístico.

Neste trabalho, um planejamento fatorial completo foi usado para a otimização das variáveis de um sistema de pré-concentração para determinação de Cd(II) em álcool combustível usando espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Este foi baseado na sorção de íons Cd(II) em uma mini-coluna recheada com vermicomposto.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Utilização do sorvente vermicomposto para determinação de cádmio em álcool combustível.

2.2 Objetivos Específicos

- Elaborar um método de análise que melhore a sensibilidade do F AAS e que mantenha uma alta frequência analítica para determinação de cádmio em matrizes alcoólicas.
- Otimizar, através de análise multivariada, as variáveis operacionais do sistema FIA contendo o vermicomposto para pré-concentração de cádmio.
- Determinar os parâmetros analíticos de mérito e validar o método proposto.

3. Parte experimental

3.1 Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica Varian SpectrAA 50 (Vitória, Austrália), equipado com atomizador em chama, lâmpada de catodo oco de Cd(II) (Hitachi, HLA – 4S) e corretor de fundo (lâmpada de Deutério) foi usado para a determinação de Cd(II). As leituras de absorvância foram realizadas conforme as condições operacionais mostradas na Tabela 1. Uma bomba peristáltica da Ismatec - IPC, dotada de 8 canais e provida de tubos de Tygon® foi usada para bombear todas as soluções nas etapas de pré-concentração e eluição.

Tabela 1. Parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama.

<i>Parâmetro</i>	
Comprimento de onda (nm)	228.8
Corrente da lâmpada (mA)	4
Altura do queimador (mm)	17
Vazão de acetileno (L min ⁻¹)	1
Vazão de ar (L min ⁻¹)	10
Taxa de aspiração (mL min ⁻¹)	5

3.2 Reagentes

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água deionizada proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® da Millipore® (Bedford, MA, USA). Todos os reagentes usados foram de grau analítico. Toda a vidraria de laboratório foi lavada com detergente neutro, mantida durante uma noite em solução de ácido nítrico 10% (v/v) e a seguir enxaguada com água deionizada.

Soluções de trabalho foram preparadas, diariamente, a partir de diluições adequadas de uma solução estoque (grau absorção atômica) de Cd(II) 2000 mg L⁻¹.

Solução de ácido nítrico, utilizada como eluente, foi preparada pela diluição de ácido nítrico concentrado (Merck, Darmstadt, Alemanha) em água.

3.3 Sistema de pré-concentração em fluxo.

O adsorvente foi aplicado em um sistema de pré-concentração automatizado. O módulo de análise é composto de uma bomba peristáltica, quatro válvulas solenóides de três vias e uma mini-coluna de Teflon®, preenchida com 160 mg do material adsorvente, que foi acoplada ao espectrômetro de absorção atômica com chama, conforme mostra a Figura 2. A mini-coluna, com 55 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno, foi preenchida em ambas extremidades com pequena quantidade de lã de vidro, para evitar perda do vermicomposto. A eficiência da mini-coluna foi estável durante todos os experimentos. As quatro válvulas solenóides de três vias foram acionadas por um programa de computador escrito em Quick BASIC 4.5. As etapas de adsorção e dessorção dos analitos, no sistema de pré-concentração em linha, foram controladas por tempo.

O sistema de pré-concentração em linha foi otimizado pelo método multivariado, com a finalidade de determinar as condições químicas e de fluxo ótimas para o analito em estudo. Na etapa de adsorção do analito pelo material adsorvente contido na mini-coluna (Figura 2A), a válvula V_1 foi acionada, e as demais permaneceram desligadas. A solução de trabalho flui através da válvula V_1 , mini-coluna e válvula V_2 , respectivamente, sendo o efluente descartado. Neste estágio, ocorre a troca iônica na mini-coluna. Ao mesmo tempo o eluente, uma solução de HNO_3 , é bombeado para o seu próprio frasco através da linha de retorno.

Na etapa de dessorção do analito ligado aos sítios ativos do material extrator (Figura 2B), a válvula V_1 foi desligada e as válvulas V_2 , V_3 e V_4 foram acionadas pelo programa do computador. O eluente, uma solução de HNO_3 1 mol L^{-1} percola pelas válvulas V_2 , V_3 e mini-coluna, respectivamente. O eluato, que é o eluente mais o analito, ao passar pela válvula V_4 , foi introduzido diretamente no sistema nebulizador-queimador do espectrômetro. O fluxo do eluente passou pela mini-coluna no sentido inverso ao fluxo da solução de trabalho. As leituras dos sinais analíticos foram realizadas como área de pico. Todas as análises foram feitas em duplicata.

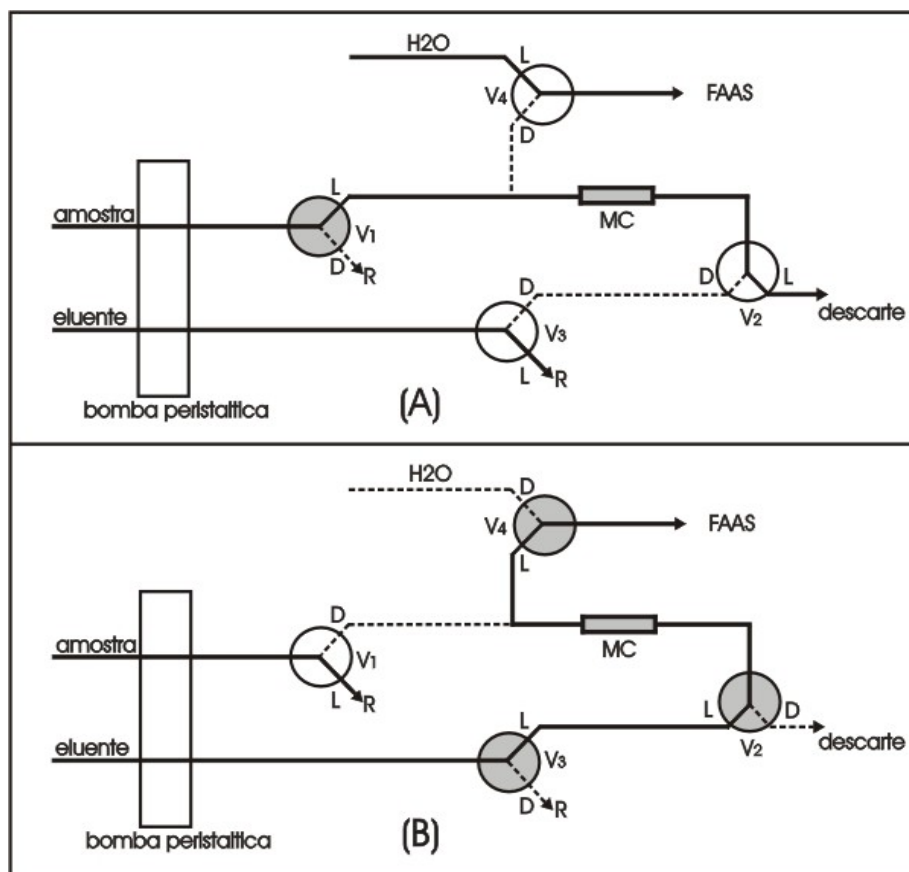


Figura 2. Sistema de pré-concentração em linha. (A): etapa de pré-concentração e (B): etapa de eluição. V: válvula, L: via aberta, D: via fechada, MC: minicoluna contendo o adsorvente, R: retorno do fluxo da amostra ou eluente. Círculo hachurado: válvula ligada e círculo em branco: válvula desligada.

Resultados e Discussão

A otimização do sistema em linha foi feita pelo método multivariado usando planejamento fatorial completo $N = 2^k + C$, com $k = 4$ e $C=4$ (onde: K = fatores, N = número de experimentos e C = pontos centrais). Os quatro fatores escolhidos foram a massa de adsorvente, pH, concentração de tampão e vazão da amostra. Na Tabela 2 estão dispostos os níveis mínimos e máximos utilizados para realizar os 20 experimentos.

Tabela 2. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial.

<i>Fator</i>	<i>Mínimo (-)</i>	<i>Ponto central (PC)</i>	<i>Máximo (+)</i>
Massa adsorvente (mg)	80	120	160
pH	7,3	8,3	9,3
Concentração do tampão (mol L ⁻¹)	0,01	0,03	0,05
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	3	4,5	6

Na Tabela 3 estão dispostos os experimentos e a média da resposta analítica, que foi realizada em duplicata.

Tabela 3. Condições de pré-concentração de Cd(II) e resposta analítica para o estudo de otimização multivariada.

<i>Ensaio</i>	<i>Massa adsorvente</i>	<i>pH</i>	<i>[tampão]</i>	<i>Vazão da amostra (mL min⁻¹)</i>	<i>Resposta Abs Int</i>
1	80	7,3	0,01	6	0,8478
2	80	7,3	0,01	3	0,8391
3	80	7,3	0,05	6	0,9017
4	80	7,3	0,05	3	0,8046
5	80	9,3	0,01	6	0,7741
6	80	9,3	0,01	3	0,7275
7	80	9,3	0,05	6	0,7315
8	80	9,3	0,05	3	0,7132
9	160	7,3	0,01	6	0,8692
10	160	7,3	0,01	3	0,8581
11	160	7,3	0,05	6	0,9063
12	160	7,3	0,05	3	0,9055
13	160	9,3	0,01	6	0,7890
14	160	9,3	0,01	3	0,7650
15	160	9,3	0,05	6	0,7423
16	160	9,3	0,05	3	0,7312
17	120	8,3	0,03	4,5	0,7813
18	120	8,3	0,03	4,5	0,8181
19	120	8,3	0,03	4,5	0,7555
20	120	8,3	0,03	4,5	0,8132

A partir dos resultados obtidos e usando análise de variância (ANOVA) e probabilidade estatística ($p = 0,05$) foi construído o gráfico de Pareto para determinar a influência dos fatores e suas interações no sistema.

A Figura 3 ilustra o gráfico de Pareto, onde são observadas as variáveis e suas significâncias.

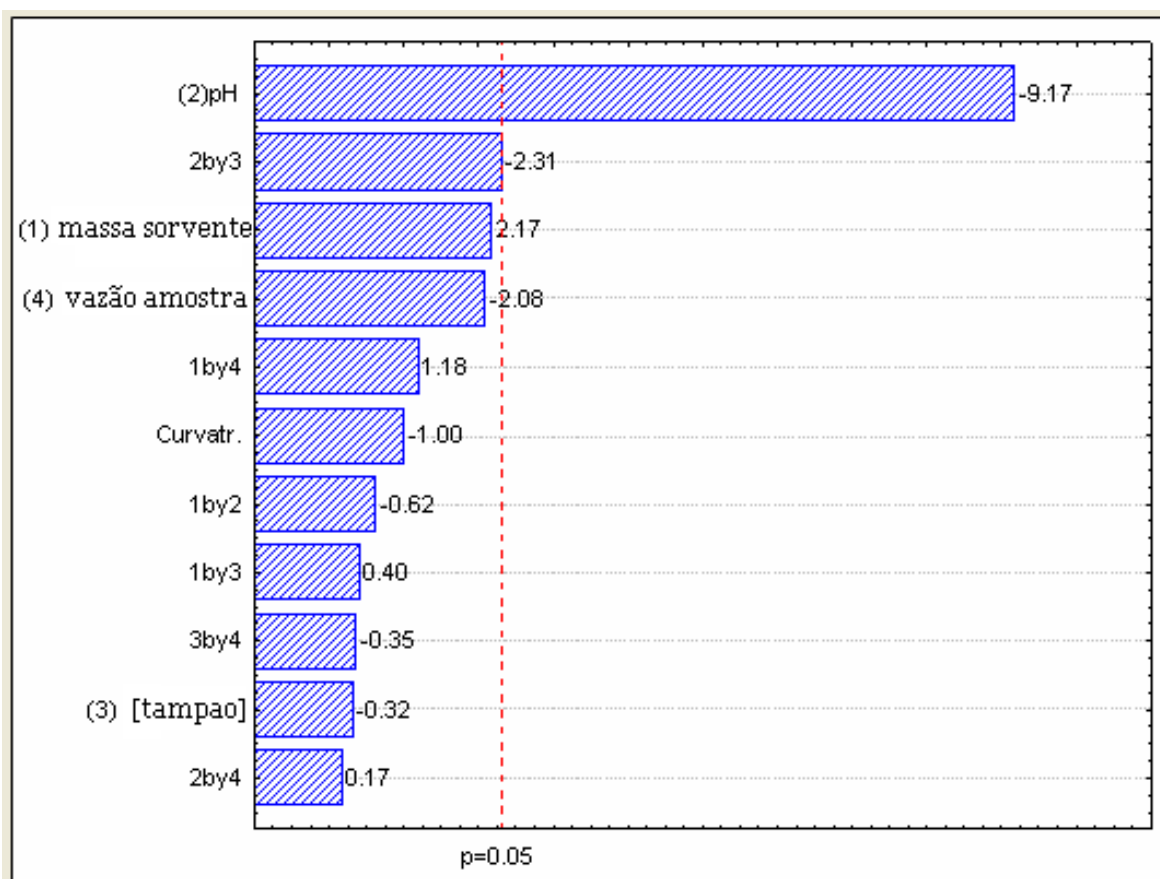


Figura 3. Gráfico de Pareto obtido do estudo de otimização das variáveis e suas significâncias para a pré-concentração de Cd(II) utilizando SPE com coluna de vermicomposto e detecção por F AAS.

Segundo o gráfico de Pareto, apenas o pH da amostra apresentou efeito significativo no intervalo estudado, indicando que o menor nível estudado (7,3) leva a melhores resultados em comparação ao maior nível (9,3).

A interação entre pH da amostra e a concentração tampão, indica que um pH mais baixo e uma concentração elevada de tampão levam a uma melhor resposta. Então foi escolhida como concentração do tampão 50 mmol L⁻¹.

A vazão da amostra influencia no tempo em que o íon metálico e o adsorvente irão interagir, ou seja, tempo em que irá ocorrer a adsorção. Se a adsorção Cinética é lenta, uma baixa vazão da amostra será necessária. Se a adsorção Cinética é rápida, uma maior vazão da amostra pode ser empregada, implicando em uma análise mais rápida. Como vazão da amostra não é significativa no intervalo estudado, ela foi fixada no ponto central, 4,5 mL min⁻¹.

A partir dos resultados obtidos foi feita uma otimização final envolvendo o pH da amostra. De maneira a verificar se o tipo de tampão teria alguma influência no processo de adsorção, cada pH foi estudado com dois tampões diferentes, como mostra a Figura 4.

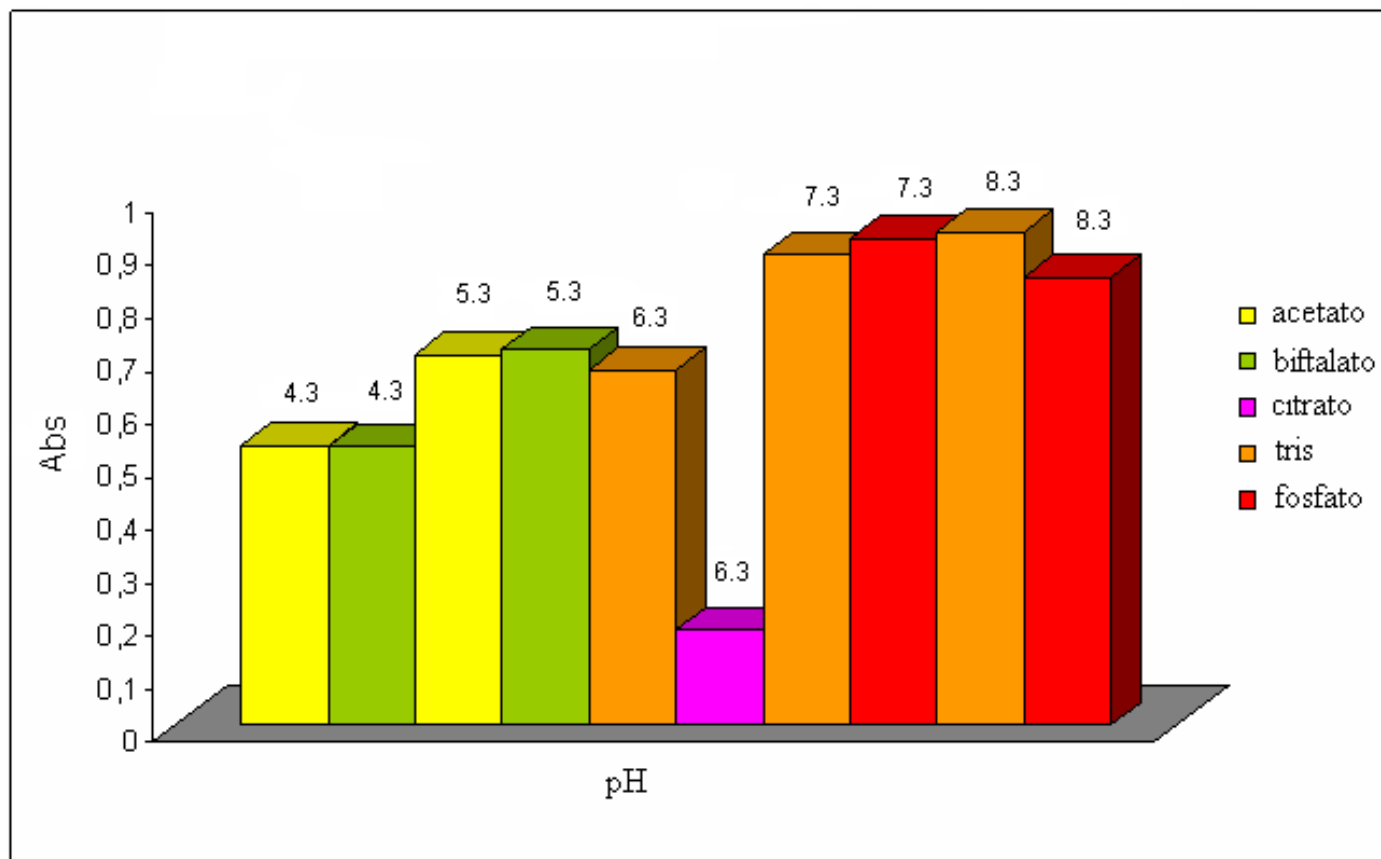


Figura 4. Gráfico de barras obtido na otimização do pH versus tipo de tampão.

Segundo a Figura 4, pode-se observar que o tampão fosfato em pH 8,3 e o tampão tris em pH 7,3 apresentaram os melhores resultados em comparação às outras combinações, não sendo estatisticamente significativas as diferenças entre eles. Por fim o tampão escolhido foi o tris devido a sua maior disponibilidade no laboratório.

A partir das variáveis otimizadas foram obtidos os principais parâmetros analíticos de mérito e os resultados estão dispostos da Tabela 4.

Tabela 4 parâmetros analíticos de mérito para determinação de Cd(II) em álcool combustível pelo sistema FI-F AAS usando vermicomposto como adsorvente.

<i>Faixa linear*</i>	5 – 50 µg L ⁻¹
<i>Coeficiente de correlação linear (R)</i>	0,9984
<i>RSD (35,0 µg L⁻¹, n = 7)</i>	2,4
<i>Frequência analítica</i>	21 amostras/h
<i>Limite de detecção</i>	1,7 µg L ⁻¹
<i>Limite de quantificação</i>	5,7 µg L ⁻¹

*faixa linear estudada.

A metodologia de análise pode ser avaliada pela aplicação de testes de recuperação, que consiste em adicionar à amostra uma determinada quantidade do analito. A concentração final deve ser igual à soma da concentração medida do analito na amostra e da concentração adicionada. Assim, o valor recuperado de analito que foi adicionado é a diferença entre o valor medido antes e após a adição sendo este representado na forma de percentual do valor adicionado, e é geralmente aceitável recuperação entre 80% e 120%.

O sistema em fluxo proposto foi utilizado para a determinação de Cd (II) em amostras de álcool combustível, de quatro postos de abastecimento da cidade de Florianópolis (Santa Catarina). As amostras analisadas não apresentaram concentração de cádmio dentro do limite de detecção.

Assim, a fim de avaliar se analisar recuperação poderia mudar de amostra para amostra, devido a efeitos de matriz, todas as amostras foram fortificadas nos níveis de concentração de 0 até 50 mg L⁻¹, e curvas analíticas foram construídas com o objetivo de comparar as curvaturas.

Tabela 5. Recuperação relativa para as para as quatro amostras de álcool combustível analisadas.

amostra	Recuperação %	RSD%
1	100.0	0.5
2	94.4	2.6

3	96.7	5.3
4	97.3	4.8

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que não há diferença na recuperação entre as quatro amostras, indicando que todo analito é quantitativamente retido em todas as amostras avaliadas.

5. Conclusões

A amostra de vermicomposto utilizada neste trabalho como adsorvente em um sistema on-line de pré-concentração, demonstrou ser estável e eficiente para pré-concentração de cádmio a partir de uma amostra complexa, como o combustível álcool.

O método apresentou um limite de detecção satisfatório, bem como uma boa precisão.

O adsorvente certamente pode ser aplicado a outras amostras e íons metálicos, sendo uma excelente alternativa como trocador catiônico, devido à sua facilidade de operação e obtenção.

Referências Bibliográficas

- [1] M. L. Sereno; **Avaliação da tolerância de cana-de-açúcar a metais pesados: expressão dos genes de metalotioneína**; dissertação para título de mestre; Universidade de São Paulo; Piracicaba São Paulo.

- [2] S.M.G. da SILVA, L.G. do PRADO-FILHO. **Acúmulo de cádmio por *Saccharomyces cerevisiae* fermentando mosto de caldo de cana.** Ciênc. Tecnol. Aliment. 18 (1998) p. 604-706.
- [3] HOLAN, Z. R.; VOLESKY, B. **Biosorption of lead and nickel by biomass of marina algae.** Biotechnology & Bioengineering, 43 (1994) p.1001-1009.
- [4] MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E. **Comportamento de Cobre, Cádmio, Cromo, Níquel e Zinco Adicionados a Solos de Clima Tropical em Diferentes Valores de pH.** (1994). Tese [Livre-docência], Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo (USP).
- [5] MARTIN, T. D.; CREED, J. T.; LONG, S. E. Sample preparation procedure for spectrochemical determination of total recoverable elements. In: **Methods for the Determination of Metals in Environmental Samples.** BOCA RATON: C. K. SMOLEY 2 (1992) p. 15-24.
- [6] KITAJIMA, E. W. **Curso Introductório de Microscopia Eletrônica de Varredura.** Piracicaba: ESALQ (1997) 37.
- [7] HARRISON, N. Metals. In: WATSON, D. A. **Safety of Chemicals in Foods: Chemical Contaminants.** Ellis Horwood 7 (1993) p.109-139.
- [8] DIAS, Nivea Maria Piccolomini, ALLEONI, Luís Reynaldo Ferracciú, CASAGRANDE, José Carlos *et al.* **Energia livre da reação de adsorção de cádmio em latossolos ácidos.** *Cienc. Rural* 33 (2003) p.829-834.
- [9] Yamada M. C.; Porto A.J. V.; Inamasu R. Y. **Aplicação dos conceitos de modelagem e de redes de Petri na análise do processo produtivo da indústria sucroalcooleira.** *SciELO* 37 (2002) p 809-820.
- [10] RIBEIRO, H. **Queimadas de cana-de-açúcar no Brasil: efeitos à saúde respiratória.** *Rev. Saúde Pública* 42 (2008) p.370-376.

- [11] M. F. Bergamini, S. I. Vital, A. L. Santos, N. R. Stradiotto. **Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120.** Ecl. Quím, 31 (2006) p. 45-52.
- [12] Stradiotto N. R., Oliveira M. F; Saczk A. A.; Okumura L. L.; **Determination of zinc in fuel alcohol by anodic stripping voltammetry;** Eclet. Quím. 27 (2002) 153-160.
- [13] Teixeira* L. S. G., I; Brasileiro J. F.; Borges Jr. M.; Cordeiro P. W. L; Rochall S. A. N.; Costall A. C. S; **Simultaneous spectrophotometric determination of iron and copper using ferroin reagents;** Quím. Nova 29 (2006) 741-745.
- [14] Saint’Pierre, T. D., Frescura, V. L. A. ; Curtius, A. J.; **The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by ETV-ICP-MS using isotope dilution calibration;** Talanta 68 (2006) 957-962.
- [15] Saint’Pierre, T. D. ; Maranhão, T. A. ; Frescura, V. L. A. ; Curtius, A. J. ; **The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by ETV-ICP-MS using external calibration;** Spectrochimica Acta 60 (2005) 605-613.
- [16] F. A. Lobo, A. C. Villafranca, A. P. de Oliveira, M. de Moraes. **Sistema TS-FF-AAS com chama acetileno-ar como alternativa em relação à chama acetileno-óxido nítrico em FAAS na determinação de estanho.** Ecl. Química 30 (2005) p. 61-68.
- [17] Maltez, H. F.; Carasek E.; **Chromium speciation and preconcentration using zirconium(IV) and zirconium(IV) phosphate chemically immobilized onto silica gel surface using a flow system and F AAS;** Talanta 65 (2005) 537-542.
- [18] Silva E. L.; Budziak D.; Carasek* E.; **Determination of Trace Metals in Fuel Alcohol by FAAS Using Nb₂O₅-SiO₂ as Sorbent Material in a Flow**

- Injection On-Line Preconcentration System**; Analytical Letters 37 (2004) 1-16.
- [19] W. R. Barrionuevo, F. M. Lanças. **Extração em fase sólida (SPE) e micro-extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água**. Química Nova 24 (2001) p. 172-175.
- [20] Zanin K. D.; Caramão E. B.; Garcia R. C.; Rios A.; **Pré-concentração de nitrosaminas a partir de amostras aquosas por extração em fase sólida e cromatografia capilar eletrocínica micelar**. Quim. Nova 26 (2003) p. 193-196.
- [21] Cavaleiro E. T. G., Soares J. da P. e Souza J. A. **Caracterização de amostras comerciais de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da influência do pH e do tempo na adsorção de Co(II), Zn(II) e Cu(II)**. Química Nova 27 (2004) 5-9.
- [22] Jordão C. P., Pereira J. L. e Bellato C. R.; **Caracterização química e física de turfa litorânea e avaliação da adsorção competitiva por cobre e zinco**. Química Nova 24 (2001) 18-23.
- [23] Cotta J. A. O.; **Diagnostico Ambiental do solo e sedimento do parque estadual turístico do Alto Ribeira (PETAR)**; dissertação para título de mestre; Universidade de São Paulo, instituto de química de São Carlos.
- [24] PETRONI, S. L. G., PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S.; **Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa**. Quím. Nova 23 (2000) 477-481.
- [25] Dutra, R. L.; Maltez, H. F.; Carasek, E.; **Development of an on-line preconcentration system for zinc determination in biological samples**. Talanta 69 (2006) 488-493.
- [26] Edenir R. Pereira-Filho, Ronei J. Poppi e Marco A. Z. Arruda; **Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e**

atomização de Al, Cd, Mo E Pb por ETAAS. Química Nova 25 (2002) 246-253.

- [27] Vale M. G. R., Damin I. C. F., Klassen A., Silva M., Welz B., Silva A. F, Lepri F. G., Borges D. L. G., Heitmann U. **Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry.** Microchemical Journal 77 (2004) 131-140.